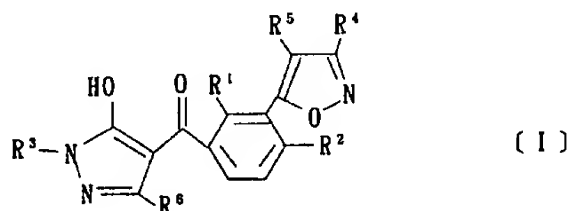




<b>(51) 国際特許分類6</b> C07D 413/10, A01N 43/56	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> WO97/41117  <b>(43) 国際公開日</b> 1997年11月6日(06.11.97)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP97/00342  <b>(22) 国際出願日</b> 1997年2月10日(10.02.97)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平8/131170 1996年4月26日(26.04.96) JP  <b>(71) 出願人</b> (米国を除くすべての指定国について) 日本曹達株式会社(NIPPON SODA CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)  <b>(72) 発明者</b> ; および <b>(75) 発明者/出願人</b> (米国についてのみ) 阿達弘之(ADACHI, Hiroyuki)(JP/JP) 山口正男(YAMAGUCHI, Masao)(JP/JP) 宮原 治(MIYAHARA, Osamu)(JP/JP) 古口正巳(KOGUCHI, Masami)(JP/JP) 富田和之(TOMITA, Kazuyuki)(JP/JP) 高橋明裕(TAKAHASHI, Akihiro)(JP/JP) 川名 貴(KAWANA, Takashi)(JP/JP) 〒250-02 神奈川県小田原市高田345 日本曹達株式会社 小田原研究所内 Kanagawa, (JP)	<b>(74) 代理人</b> 弁理士 東海裕作(TOKAI, Yusaku) 〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 日本曹達株式会社内 Tokyo, (JP)  <b>(81) 指定国</b> AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  添付公開書類 国際調査報告書	
<b>(54)Title:</b> NOVEL BENZENE DERIVATIVES SUBSTITUTED BY HETEROCYCLES AND HERBICIDES  <b>(54)発明の名称</b> 新規なヘテロ環で置換されたベンゼン誘導体および除草剤  <b>(57) Abstract</b> Compounds represented by general formula (I) or salts thereof, wherein R <sup>1</sup> represents halogeno; R <sup>2</sup> represents halogeno or C <sub>1-6</sub> alkylsulfonyl; R <sup>3</sup> represents hydrogen or C <sub>1-6</sub> alkyl; and R <sup>4</sup> , R <sup>5</sup> and R <sup>6</sup> each independently represents hydrogen or C <sub>1-6</sub> alkyl. The compounds have selectivity for crop plants such as wheat and corn. Compositions containing the compounds are useful as selective herbicides. <div data-bbox="697 1195 1387 1481"><p style="text-align: right;">(I)</p></div>		

(57) 要約

本発明は、一般式〔I〕



(式中、 $R^1$  はハロゲン原子を表し、 $R^2$  はハロゲン原子または $C_{1-6}$  アルキルスルホニル基を表し、 $R^3$  は水素原子又は $C_{1-6}$  アルキル基を表す。 $R^4$ 、 $R^5$  および $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子又は $C_{1-6}$  アルキル基を表す。)

で表される化合物若しくはその塩である。本発明化合物は小麦、とうもろこし等の作物選択性を有し、本発明化合物を含有する組成物は選択的除草剤として有用である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴィエトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		
EE	エストニア						

## 明 細 書

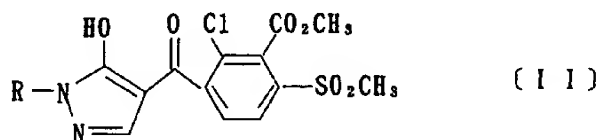
## 新規なヘテロ環で置換されたベンゼン誘導体および除草剤

## 技術分野：

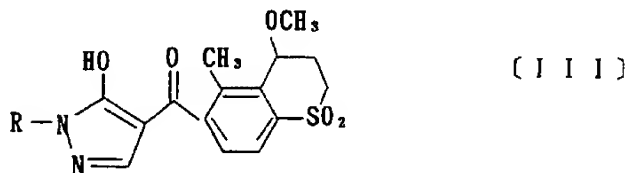
本発明は、ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換したピラゾール誘導体、特に、ベンゾイル部の 3 位にイソオキサゾール-5-イル基を有する新規ピラゾール誘導体及び該化合物を有効成分とする除草剤に関する。

## 背景技術：

ピラゾール環の 4 位にベンゾイル基が置換したピラゾール骨格を有する除草剤としては、一般式〔I I〕で表される化合物が特開平 2-173 号公報に記載されている。

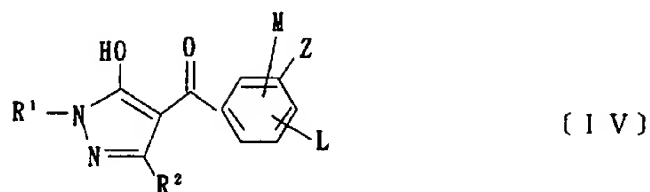


また、最近の文献としては、式〔I I I〕で表される化合物が記載された WO 93/18031 号公報がある。



さらにまた、ベンゾイル部の 3 位がヘテロ環で置換されたピラゾール化合物として、WO 96/26206 号公報に式〔I V〕で表される化合物が記載されており、ベンゾイル部の 3 位のヘテロ環基 Z が、オキサゾール-5-イル、チアゾ

ール-2-イル、イソオキサゾール-3-イル基等の化合物が具体的に記載され、合成されている。



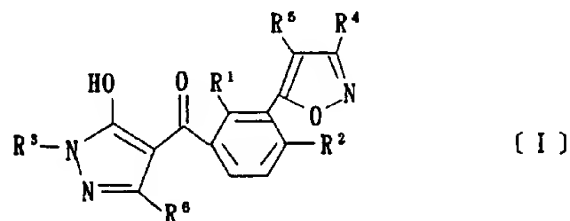
しかしながら、Zがイソオキサゾール-5-イル基である化合物は表中に示されてはいるものの、何ら物性値の記載はない。

#### 発明の開示：

本発明の目的は、工業的に有利に合成でき、より低薬量で効果が確実、かつ、作物との選択性の良い除草剤を提供することである。

本出願人は、鋭意検討の結果、上記一般式〔IV〕で表される化合物のうち、ベンゾイル部の3位ヘテロ環基がイソキサゾール-5-イル基であり、2位の置換基がハロゲン原子の化合物が、他のヘテロ環基の化合物に比べて格段に優れた除草活性および作物選択性、特に小麦及びとうもろこし選択性を有していることを見出した。

すなわち、本発明は、一般式〔I〕で表されるベンゾイル部の3位がイソオキサゾール-5-イル基で置換された4-ベンゾイルピラゾール化合物又はその塩、及びそれらを有効成分として含有することを特徴とする除草剤である。



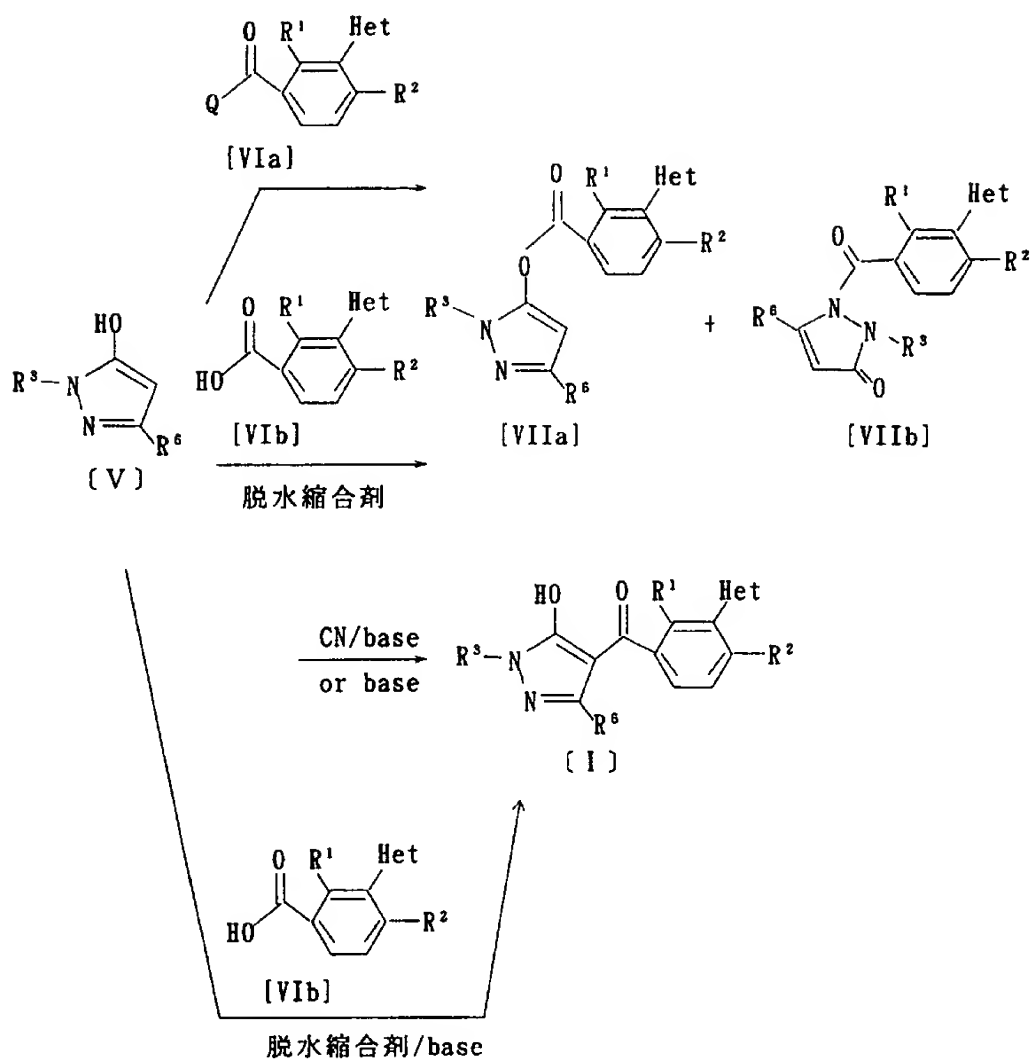
（式中、R<sup>1</sup> はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子を表し、R<sup>2</sup> は、フッ素、

塩素、臭素等のハロゲン原子、またはメチルスルホニル、エチルスルホニル、イソプロピルスルホニル基等の  $C_{1-6}$  アルキルスルホニル基を表し、 $R^3$  は水素原子又はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル基などの  $C_{1-6}$  アルキル基を表し、 $R^4$  ,  $R^5$  ,  $R^6$  はそれぞれ独立して水素原子、メチル基又はエチル基等の  $C_{1-6}$  アルキル基、又はトリフルオロメチル基等の  $C_{1-6}$  ハロアルキル基を表す。)

上記式〔I〕で表される化合物の中で、 $R^1$  が塩素原子であり、 $R^2$  が塩素原子又はメチルスルホニル基であり、 $R^3$  がメチル基又はエチル基であり、 $R^4$  がメチル基であり、かつ、 $R^5$  ,  $R^6$  が水素原子である化合物は、特に優れた除草活性を有し、かつ、小麦、トウモロコシ選択性に優れている。

## (化合物の製造)

本発明化合物は、次の方法によって製造することができる。



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$ は前記と同じ意味を表し、 $Q$ は、ハロゲン原子、アルキルカルボニルオキシ基、アルコシカルボニルオキシ基又はベンゾイルオキシ基を表し、 $Het$ は、置換基を有していてもよいイソオキサゾール-5-イル基を表す。)

上記各工程において、化合物[VIIa]および[VIIb]は、化合物[V]と化合物[V

1 a] (Qは、前記と同じ意味を表す。) 各々1モルずつあるいは一方を過剰に用い、1モルまたは過剰の塩基の存在下に反応させることによって得られる。

この反応に用いられる塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ(C<sub>1-6</sub>アルキル)アミン、ピリジン等の有機塩基、燐酸ナトリウム等を例示することができる。

また、用いられる溶媒としては、水、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン(THF)、ジメトキシエタン、アセトニトリル等が挙げられる。

また、四級アンモニウム塩等の相間移動触媒を用いて、二相系で反応させることも可能である。

さらに、化合物[VIIa]および[VIIb]は、化合物[V]と化合物[VIb]とを、DCC等の脱水縮合剤の存在下に反応させることによって得ることができる。DCC等との反応に用いられる溶媒としては、塩化メチレン、クロロホルム、トルエン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、THF、ジメトキシエタン、アセトニトリル、t-アミルアルコール等が挙げられる。反応温度は、-10℃から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲である。

次の転位反応はシアノ化合物および穏和な塩基の存在下で行われる。上述の化合物、例えば、1モルの化合物[VIIa]および[VIIb]を1~4モルの塩基、好ましくは1~2モルの塩基および0.01モルから1.0モル、好ましくは、0.05モルから0.5モルのシアノ化合物と反応させる。ここで用いられる塩基としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン等のトリ(C<sub>1-6</sub>アルキル)アミン、ピリジン等の有機塩基、燐酸ナトリウム等を例示することができる。

また、シアノ化合物としては、シアニ化カリウム、シアニ化ナトリウム、アセトンシアニヒドリン、シアニ化水素、シアニ化カリウムを保持したポリマー等が用いられる。尚、少量のクラウンエーテル等の相間移動触媒を加えると、反応がより短い時間で完結するので好ましい。反応温度は80℃より低い温度、好ましくは室温から40℃である。用いられる溶媒としては、1、2-ジクロロエタン、トルエン、アセトニトリル、塩化メチレン、クロロホルム、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、THF、ジメトキシエタン等を挙げることができる。

なお、化合物[VIIa]および[VIIb]を単離することなく、反応系に上記シアノ化合物及び塩基を添加することによっても同様の転位反応が進行する。

また、この転位反応は溶媒中炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン等の塩基の存在下に行うこともできる。

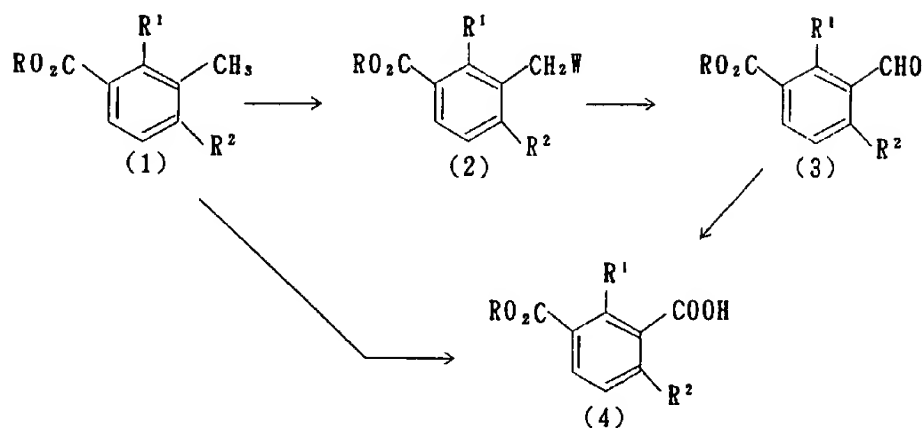
用いられる塩基の量は、化合物[VIIa]および[VIIb]に対して0.5～2.0モルであり、溶媒としてはTHF、ジオキサン、t-アミルアルコール、t-ブチルアルコール等が用いられる。反応温度は、室温から用いる溶媒の沸点までの温度が好ましい。

さらに、化合物[VIIa]および[VIIb]を単離することなく、DCC等の脱水縮合剤と共に塩基を作用させることによっても化合物〔I〕を製造することができる。反応に用いられる塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、トリエチルアミン、ピリジン等であり、用いられる塩基の量は、好ましくは化合物〔I〕に対して、0.5～2.0倍モルである。また、用いられる溶媒は、THF、ジオキサン、t-アミルアルコール、t-ブチルアルコール等であり、反応は、室温から用いる溶媒の沸点までの温度範囲で円滑に進行する。

一般式〔V〕で表される5-ヒドロキシピラゾール類は、公知の方法、例えば、特開昭62-234069号公報、特開平3-44375号公報等に記載の方法に従って製造することができる。



本発明化合物の製造の重要な合成中間体であるアルデヒド体（３）、カルボン酸体（４）は以下のように製造することができる。

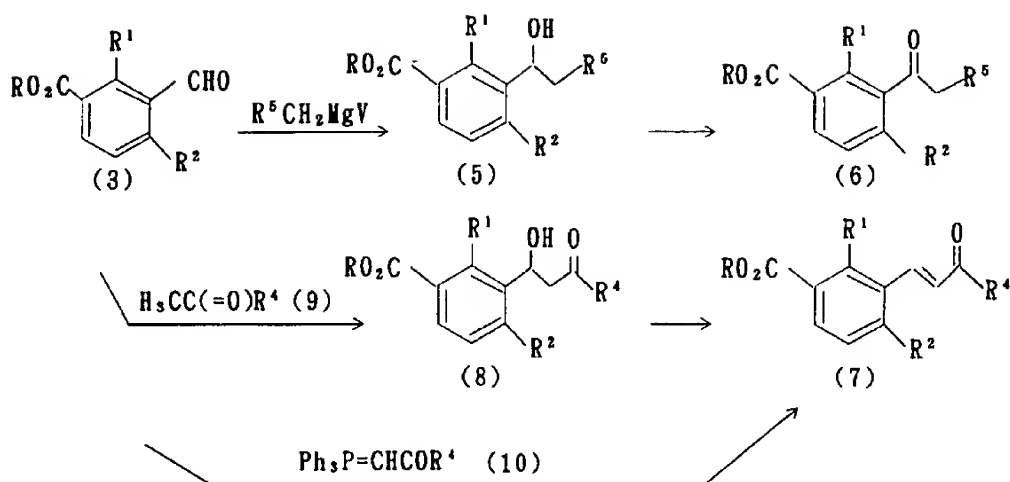


（式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  は前記と同じ意味を表し、 $\text{R}$  は水素原子又は低級アルキル基を表し、 $\text{W}$  はハロゲン原子を表す。）

トルエン誘導体（１）から公知の方法、例えば、塩素、臭素などのハロゲンあるいはＮ－ブロモコハク酸イミド（ $\text{NBS}$ ）、Ｎ－クロロコハク酸イミド（ $\text{NCS}$ ）等のハロゲン化剤を、光あるいはベンゾイルペルオキシド等のラジカル反応開始剤の存在下に反応させることによってベンジルハライド誘導体（２）を得たのち、例えば、*J. Am. Chem. Soc.*, 71, 1767 (1949) に記載の方法によりアルデヒド体（３）を製造することができる。すなわち、２－ニトロプロパン等のニトロアルカン類のアルカリ金属塩とメタノール、エタノール等のアルコール溶媒中、 $0^\circ\text{C}$  から溶媒の沸点の間の温度で反応させることによって、アルデヒド体（３）を製造することができる。

次に、カルボン酸体（４）は、トルエン誘導体（１）から過マンガン酸カリウム等の酸化反応によって、あるいはアルデヒド体（３）から Jones 試薬、クロム酸あるいは過マンガン酸カリウム等の酸化剤を用いる酸化反応等の公知の方法で製造することができる。

さらに、これらのアルデヒド体（３）およびカルボン酸体（４）を用いることにより、次に示すような中間体を製造することができる。



(式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  は、前記と同じ意味を表し、 $R$  は低級アルキル基を表し、 $V$  はハロゲン原子を表す。)

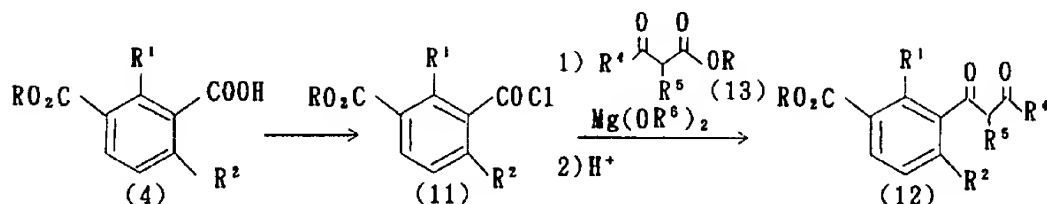
アシル体 (6) は、アルデヒド体 (3) に、G r i g n a r d 試薬を反応させることによりアルコール体 (5) を製造し、このアルコール体 (5) を活性化された二酸化マンガン、クロム酸類により酸化を行い、対応するアシル体 (6) を製造することができる。

ビニルケトン体 (7) は、文献公知の方法、例えば、O r g . S y n . , C o l l . V o l . , 1, 77 (1941) 記載の方法に従い、アルデヒド体 (3) とメチルケトン (9) とを触媒の存在下、水、トルエン、クロロホルム等の溶媒中、又は水とトルエン、クロロホルムとの二相系で  $0 \sim 100^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 50$  時間反応させることにより、アルドール体 (8) を製造し、アルドール体 (8) を適当な溶媒中、触媒の存在下脱水することにより製造される。アルドール体 (8) を製造する反応において用いられる触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム等の金属水酸化物類、ピペリジン、ピリジン等の有機塩基類が挙げられる。また、脱水反応において用いられる触媒としては、濃硫酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。さらに、脱水反応の溶媒としては、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を

用いることが出来る。

また、ビニルケトン体（7）は、アルデヒド体（3）とホスホラン（10）を適当な溶媒中で、室温から用いる溶媒の沸点の間の温度で10分から30時間反応させることによって製造することができる。

$\beta$ -ジケトン体（12）は次のようにして製造できる。



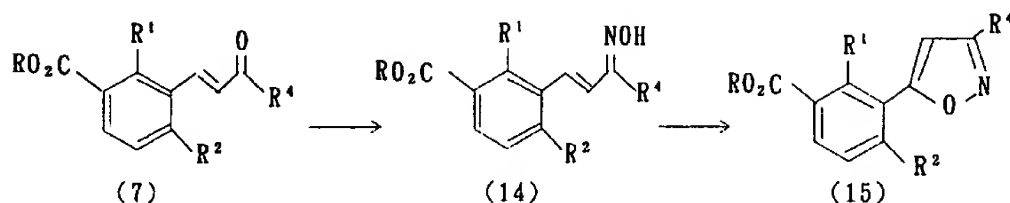
（式中、 $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R$ は前記と同じ意味を表し、 $R^6$ は低級アルキル基を表す。）

カルボン酸体（4）をベンゼン、トルエン等の炭化水素類、メチレンクロリド、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等の不活性な溶媒中でホスゲン、チオニルクロリド、オキザリルクロリド等の塩素化剤と反応させることにより、中間体であるカルボニルクロリド体（11）を製造できる。

$\beta$ -ジケトン体（12）は、 $\beta$ -ケトエステル（13）とマグネシウムアルコールより得られるマグネシウム塩とカルボニルクロリド体（11）を公知の方法に従って反応させることにより製造することができる。

次に、イソオキサゾール環中間体の合成法について説明する。イソオキサゾール環中間体は、以下に示す方法によって製造することができる。

(製造法 1)

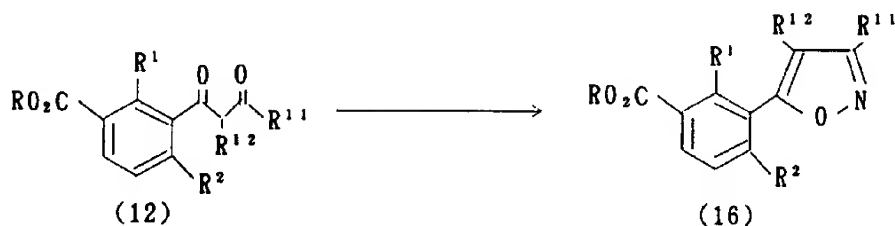


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R$ は前記と同じ意味を表す。)

一般式(15)で表されるイソオキサゾール体は、ビニルケトン体(7)とヒドロキシルアミンを適当な溶媒中、0℃から用いる溶媒の沸点の間の温度で0.5～30時間反応させ、オキシム体(14)を得たのち、さらに閉環、酸化反応することによって製造できる。このオキシム化反応に用いられるヒドロキシルアミンは、硫酸塩あるいは塩酸塩の形で用いられ、中和せずに反応することもできるが、適当な塩基によって中和した後反応させることもできる。中和に用いられる塩基としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸塩類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、酢酸ナトリウム等のカルボン酸塩類、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート等の金属アルコラート類、トリエチルアミン、ピリジン等の有機塩基類が挙げられる。また、用いられる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。閉環・酸化反応には、ヨウ素-ヨウ化カリウム、N-ブロモサクシンイミド、パラジウム触媒系等が用いられ、それぞれ、J. Amer. Chem. Soc., 94, 9128 (1972); J. Heterocycl. Chem., 14, 1289 (1977); Tetrahedron Lett., 1977, 5075に記載の方法に従って製造することができる。

## (製造法 2)

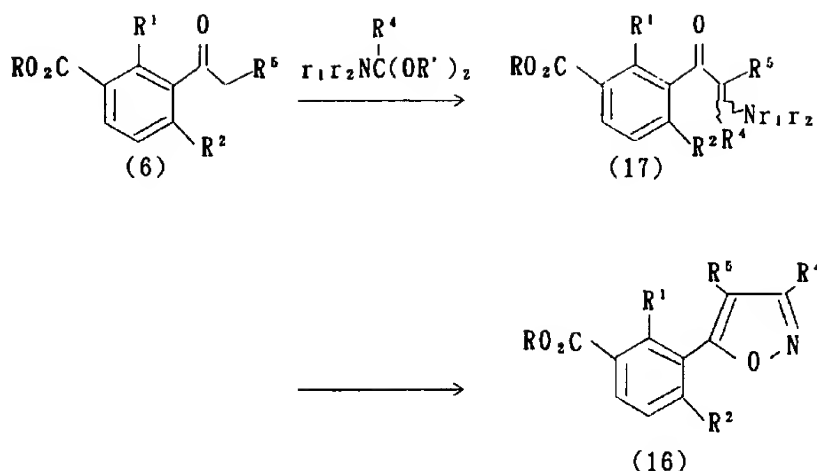
また、一般式 (16) で表されるイソオキサゾール体は、ジケトン体 (12) とそれぞれヒドロキシルアミン若しくはヒドロキシアミン塩を反応させることによって製造できる。



(式中、 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}$  は前記と同じ意味を表を表す。)

すなわち、適当な溶媒中、 $0^\circ\text{C}$  から用いる溶媒の沸点までの温度で反応させることによって製造するものである。この反応においては、硫酸、p-トルエンスルホン酸等の酸類を触媒として用いることもできる。また、溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、ベンゼン、トルエン等の炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、THF、ジオキサン等のエーテル類、アセトニトリル等のニトリル類、DMF、ピリジン、酢酸、水等およびこれらの溶媒の2種以上の混合溶媒が挙げられる。

## (製造法 3)



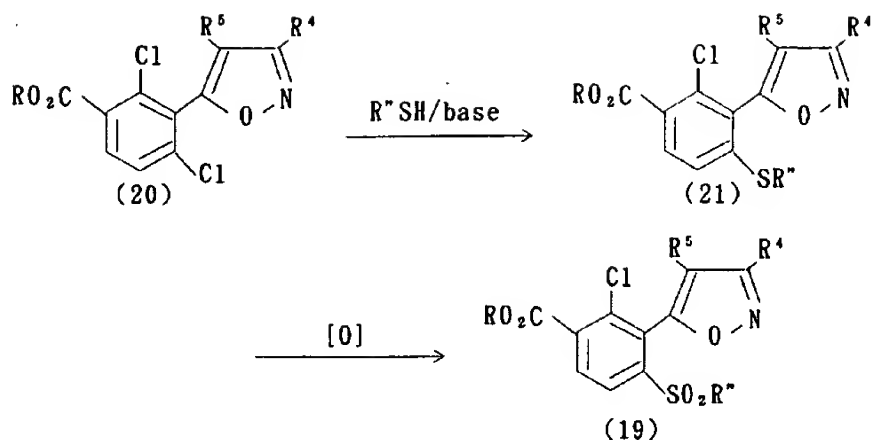
また、一般式(16)で表されるイソオキサゾール体は、前記3-アシル体(6)を出発原料として、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール等のN, N-ジメチルアルキルアミドジアルキルアセタールを作用させて、式(17)で表されるジアルキルアミノメチリデン体を得たのち、このものにヒドロキシルアミンもしくはヒドロキシルアミン塩を反応させることによっても製造することができる。

前段階の反応は、無溶媒もしくはベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性溶媒中、室温から用いられる溶媒の沸点(無溶媒の場合はN, N-ジメチルアルキルアミドジメチルアセタールの沸点)までの温度範囲で行われる。また、次の反応は、例えば、ジオキサン、エーテル、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン(DME)等のエーテル系溶媒、N, N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)などの非プロトン性極性溶媒、メタノール、エタノールなどのアルコール類などの溶媒中、式(17)で表される化合物1モルに対して、1.0モル~2.0倍モルの塩酸ヒドロキシルアミンあるいは硫酸ヒドロキシルアミンを作用させることにより行われる。また、ヒドロキシルアミンを適当な塩基を用いて遊離の形で反応させることもできる。反応は室温から用いられる溶媒の

沸点までの温度範囲で行われる。さらに、ヒドロキシルアミンを添加したのち、閉環反応を完結させるために、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸などの酸触媒を添加することも好ましい。

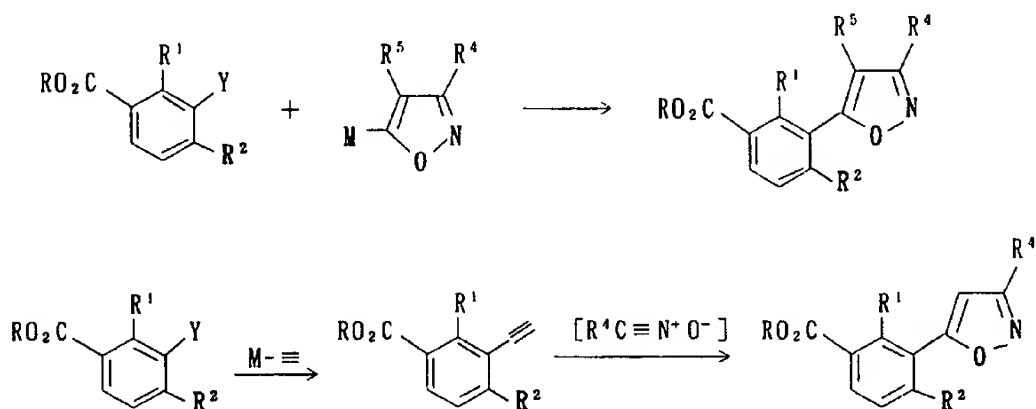
(製造法4)

さらに、一般式(19)で表されるイソオキサゾール体は、式(20)で表される2,4-ジクロロ体に、塩基の存在下に、 $R'SH$ で表されるメルカプタンを作用させて、4-SR"体(21)としたのち、酸化反応により対応する4-SO<sub>2</sub>R"体(19)を製造することができる。 $R'SH$ を反応させる際に用いられる塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等のアルコキシド類、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩、水素化ナトリウムなどの水素化物、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、ピリジン、DBU等の有機塩基を例示することができる。次の酸化反応は、水、酢酸などの有機酸、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン系溶媒中、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸、m-クロロ過安息香酸などの酸化剤を用いて行われる。反応は室温から用いられる溶媒の沸点までの温度範囲で行われる。また、この反応の場合には、予めメルカプタンと塩基とを反応させてメルカプタン塩を調製し、このものを式(20)で表される化合物と反応させることによっても、式(21)で表される化合物を得ることができる。



## (製造法 5)

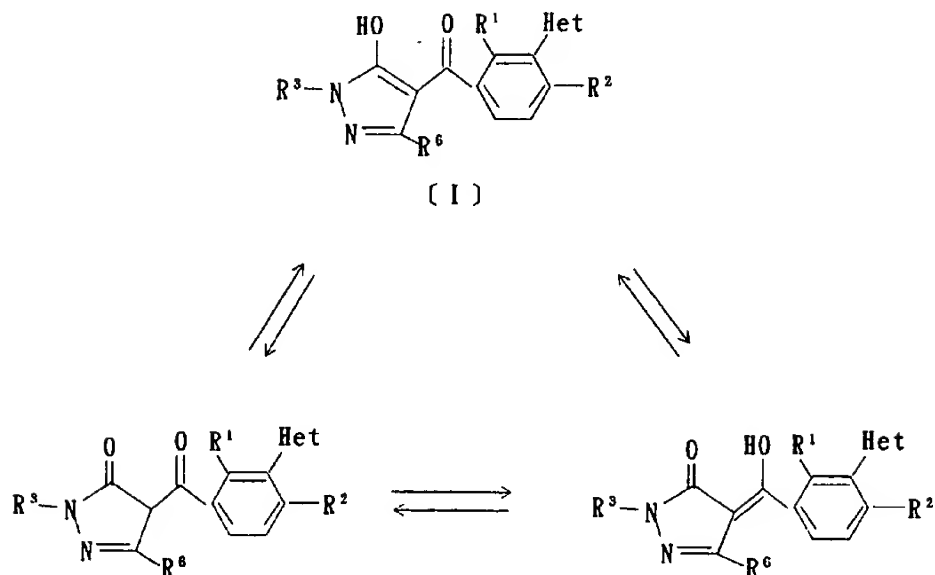
さらに、化合物(13)は、WO 96/26206号に記載の方法によって製造できる。以下にその方法を示す。



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}$ は前記と同じ意味を表し、 $\text{Y}$ は $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{OSO}_2\text{CF}_3$ を、 $\text{M}$ は $\text{Sn}(\text{C}_{1-6}\text{アルキル})_3$ 、 $\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{ZnCl}$ を表す。)



なお、本発明化合物〔I〕においては、互変異性体、たとえば、



（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^6$  および Het は前記と同じ意味を表す。）

が存在し得る。かかる形は、すべて本発明の範囲に含まれる。

さらに、化合物〔I〕が上記の方法で遊離のヒドロキシル基を含有している場合すなわち化合物〔I〕には、該化合物から、対応する塩、特に農園芸学的に許容され得る塩を誘導し得る。農園芸学的に許容され得る塩としては、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびアンモニウム等の塩が挙げられる。アンモニウム塩の例としては、式： $N^+ Ra Rb Rc Rd$ （式中、 $Ra$ 、 $Rb$ 、 $Rc$  および  $Rd$  は各々独立して、水素および場合により例えばヒドロキシ基等により置換された  $C^1 \sim C^{10}$  アルキル基を表す。）のイオンとの塩が挙げられる。 $Ra$ 、 $Rb$ 、 $Rc$  および  $Rd$  はいずれかが場合により置換されたアルキル基である場合には、これらは 1～4 個の炭素原子を含有していることが望ましい。これらの誘導体は慣用の方法で製造し得る。

本発明化合物および各種中間体は、反応終了後、通常の後処理を行うことにより得ることができる。本発明化合物および各種中間体等の構造は、IR、NMR および MS スペクトル等から決定される。

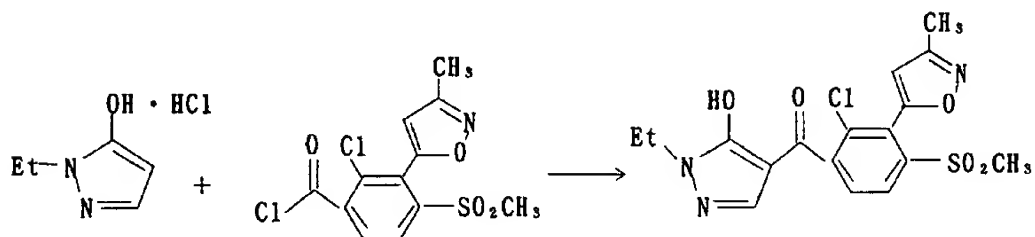
発明を実施するための最良の形態：

(実施例)

次に実施例を挙げて、本発明化合物を更に詳細に説明する。

#### 実施例 1

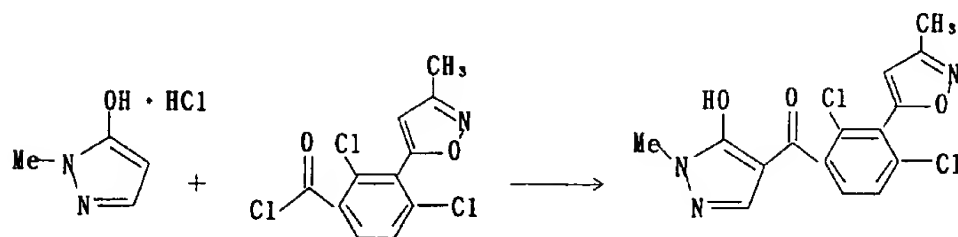
4-[2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルスルホニルベンゾイル]-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾールの製造



塩酸 1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール 0.7 g (0.0047 モル) とトリエチルアミン 0.95 g (0.0094 モル) を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイルクロリド 1.58 g (0.0047 モル) の塩化メチレン溶液 5 ml を室温で滴下し、さらに室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.47 g (0.0047 モル) とアセトンシアンヒドリン 0.1 g (0.0011 モル) を加え、室温で一夜攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 N-塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 0.73 g を得た。mp. 230-233°C

## 実施例 2

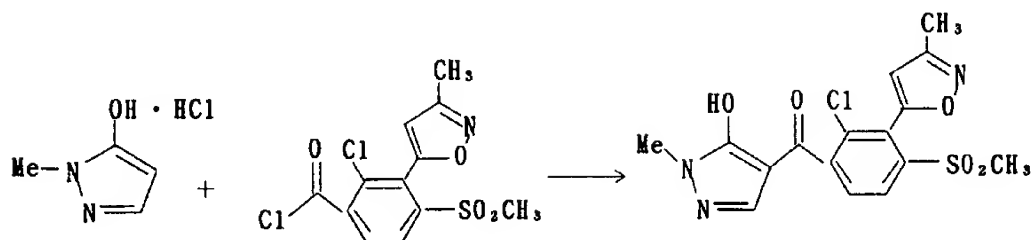
4 - [ 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイル ] - 5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾールの製造



塩酸 5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾール 1.27 g と トリエチルアミン 1.92 g を塩化メチレン 20 ml に溶解し、2,4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイルクロリド 2.70 g の塩化メチレン 10 ml 溶液を室温で滴下して室温で 1 時間攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 20 ml に溶解し、トリエチルアミン 1.92 g とアセトンシアンヒドリン 0.21 g を加え、室温で 5 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物をベンゼンに溶解し、炭酸ナトリウム水溶液で抽出した。得られた水層にクロロホルム 100 ml を加え、濃塩酸で酸析し、有機層は水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 1.40 g を得た。mp. 219 - 224 °C

## 実施例 3

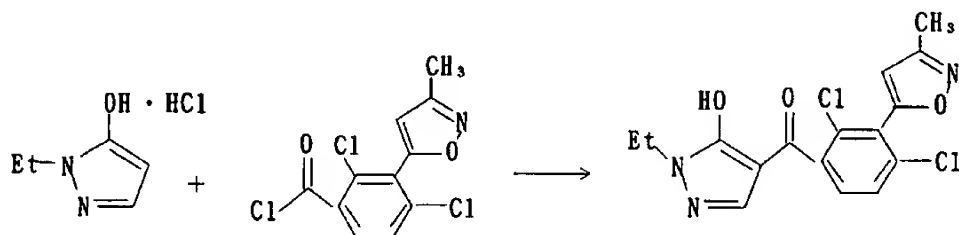
4 - [ 2 - クロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) - 4 - メタンスルホニルベンゾイル ] - 5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾールの製造



塩酸 5 - ヒドロキシ - 1 - メチルピラゾール 6.31 g と 2 - クロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) - 4 - メタンスルホニルベンゾイルクロリド 14.15 g をクロロホルム 65 ml に溶解し、トリエチルアミン 9.54 g を氷冷下に滴下し、その後室温で一晩攪拌した。反応混合物を希塩酸、飽和重曹水、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去して、残留物 11.65 g を得た。このものをアセトニトリル 70 ml に溶解し、トリエチルアミン 4.00 g とアセトンシアンヒドリン 0.85 g を加え、室温で 1 時間攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、結晶として表記化合物 5.00 g を得た。mp. 106 - 8 °C (トルエンから晶出), mp. 239 - 241 °C (メタノールから晶出)。

## 実施例 4

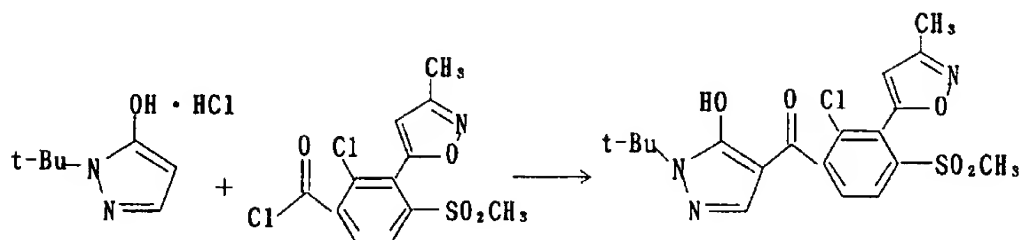
4 - [ 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイル ] - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾールの製造



塩酸 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール 4.46 g と 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイルクロリド 8.24 g をクロロホルム 40 ml に溶解し、トリエチルアミン 6.36 g を水冷下に滴下し、その後室温で 25 分間攪拌した。反応混合物にトリエチルアミン 3.64 g とアセトンシアンヒドリン 0.51 g を加え、室温で一晩攪拌した。反応混合物に水を加え、10% 水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ性とした。得られたナトリウム塩水溶液に希塩酸を加え、pH = 4 とし、酢酸エチルで抽出した。有機層は、水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取して、表記化合物 4.82 g を得た。mp. 174 - 178 °C

## 実施例 5

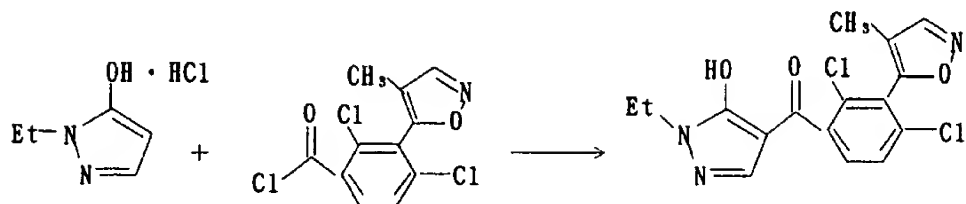
1-tert-ブチル-4-[2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイル]-5-ヒドロキシピラゾールの製造



塩酸 1-tert-ブチル-5-ヒドロキシピラゾール0.87gの塩化メチレン15ml溶液にトリエチルアミン0.7gを添加し、2-クロロ-3-(3-メチル1,2-イソキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイックアシッド1.7gと塩化チオニルとから常法に従って合成した2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソキサゾール-5-イル)-4-メタンスルホニルベンゾイルクロリドの塩化メチレン10ml溶液を室温で滴下して、室温で1時間攪拌した。反応混合物を1規定塩酸、1規定水酸化ナトリウム水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル10mlに溶解し、トリエチルアミン0.6gとアセトンシアンヒドリン0.2gを加え、室温で1.5時間攪拌した。溶媒を減圧下に留去し、残留物をベンゼンに溶解し、重曹水で抽出した。得られた水層にクロロホルムを加え、濃塩酸で酸析し、有機層は水および飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物にメタノールを加え、析出した結晶を濾取し、表記化合物1.1gを得た。mp. 215-217℃

## 実施例 6

4 - [ 2, 4 - ジクロロ - 3 - ( 4 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイル ] - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾールの製造



塩酸 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール 0.21 g の塩化メチレン 10 ml 溶液にトリエチルアミン 0.29 g を添加し、2, 4 - ジクロロ - 3 - ( 4 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイックアシッド 0.39 g と塩化チオニルとから常法に従って合成した 2, 4 - ジクロロ - 3 - ( 4 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイルクロリドを室温で添加して、室温で一晩攪拌した。反応混合物を 1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をアセトニトリル 10 ml に溶解し、トリエチルアミン 0.14 g とアセトンシアンヒドリン 0.10 g を加え、室温で一晩攪拌した。溶媒を減圧下留去し、残留物を酢酸エチルに溶解し、1 規定塩酸、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残留物をシリカゲル薄層クロマトグラフィーで精製し、粉末として表記化合物 0.14 g を得た。

## 実施例 7

4 - [ 2 - クロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイル - 4 - メチルスルホニル ] - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール ナトリウム塩の製造

4 - [ 2, 4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾイル ] - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾールの 0.05 g を

メタノール 10 ml に溶解し、室温で 28% ナトリウムメチラート 溶液 0.23 g を加え、室温で 2.5 時間攪拌した。メタノールを減圧留去して、得られた残留物を塩化メチレン、エーテルで洗浄して表記化合物 0.52 g を得た。mp. 208 – 213 °C (分解)

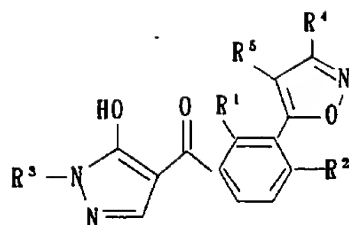
#### 実施例 8

同様にして、ナトリウムメチラートの代わりに水酸化カリウムを使用して、4 – [2 – クロロ – 3 – (3 – メチル – 1, 2 – イソオキサゾール – 5 – イル) – 4 – メチルスルホニル] ベンゾイル – 1 – エチル – 5 – ヒドロキシピラゾール カリウム塩を得た。mp. 152 – 160 °C (分解)

以上の様にして製造される本発明化合物の例を第 1 表及び第 2 表に示す。



## 第 1 表



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値 (融点℃)
I - 1	Cl	Cl	H	H	H	
I - 2	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	
I - 3	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	[220-222]
I - 4	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	[140-145]
I - 5	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	
I - 6	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	
I - 7	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	H	H	
I - 8	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
I - 9	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[219-224]
I - 10	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[106-108]
I - 11	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 12	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 13	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	powder, NMR-1
I - 14	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[120-124]
I - 15	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	[125-129]
I - 16	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	powder, NMR-2
I - 17	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[174-178]
I - 18	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[230-233]

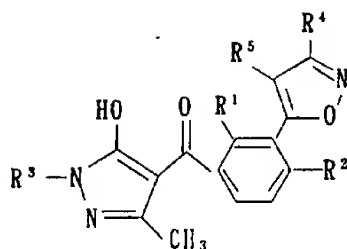
第 1 表 ( 続 き )

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値 [融点℃]
I - 1 9	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	powder, NMR-3
I - 2 0	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 2 1	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	powder, NMR-4
I - 2 2	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[198-200]
I - 2 3	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
I - 2 4	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
I - 2 5	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 2 6	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	[216-219]
I - 2 7	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 2 8	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 2 9	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
I - 3 0	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
I - 3 1	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
I - 3 2	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
I - 3 3	Cl	Cl	<sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[106-109]
I - 3 4	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[215-217]
I - 3 5	Cl	Cl	<sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 3 6	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>t</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 3 7	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	[172-174]
I - 3 8	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	powder, NMR-5
I - 3 9	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	[166-167]
I - 4 0	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	powder, NMR-6

第 1 表 ( 続 き )

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値〔融点℃〕
I - 4 1	F	Cl	CH <sub>3</sub>	H	H	
I - 4 2	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
I - 4 3	F	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 4 4	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[187-188]
I - 4 5	F	F	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	amorphous
I - 4 6	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
I - 4 7	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 4 8	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[166-168]
I - 4 9	F	F	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 5 0	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 5 1	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 5 2	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 5 3	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 5 4	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 5 5	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 5 6	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
I - 5 7	F	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
I - 5 8	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
I - 5 9	Br	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 6 0	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 6 1	Br	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 6 2	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
I - 6 3	Br	Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 6 4	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
I - 6 5	Br	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
I - 6 6	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	

第 2 表



No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値〔融点℃〕
Ⅱ-1	Cl	Cl	H	H	H	
Ⅱ-2	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	
Ⅱ-3	Cl	Cl	H	CH <sub>3</sub>	H	
Ⅱ-4	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	
Ⅱ-5	Cl	Cl	H	H	CH <sub>3</sub>	
Ⅱ-6	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	
Ⅱ-7	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	H	H	
Ⅱ-8	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	
Ⅱ-9	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	[140-142]
Ⅱ-10	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	powder, NMR-7
Ⅱ-11	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
Ⅱ-12	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
Ⅱ-13	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	powder, NMR-8
Ⅱ-14	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	[193-195]
Ⅱ-15	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
Ⅱ-16	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	
Ⅱ-17	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
Ⅱ-18	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	

第 2 表 ( 続 き )

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値 [ 融点 °C ]
II - 19	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 20	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 21	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 22	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 23	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
II - 24	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
II - 25	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 26	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 27	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 28	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 29	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 30	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 31	Cl	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
II - 32	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
II - 33	Cl	Cl	<sup>i</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 34	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>i</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 35	Cl	Cl	<sup>i</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 36	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	<sup>i</sup> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 37	Cl	Cl	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	powder, NMR-9
II - 38	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	powder, NMR-10
II - 39	Cl	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
II - 40	Cl	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	

第 2 表 ( 続 き )

No.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	物性値 [融点℃]
II - 4 1	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 4 2	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 4 3	F	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 4 4	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 4 5	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
II - 4 6	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	H	
II - 4 7	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 4 8	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 4 9	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 5 0	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 5 1	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 5 2	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	
II - 5 3	F	Cl	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
II - 5 4	F	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>i</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	
II - 5 5	Br	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 5 6	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 5 7	Br	Cl	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 5 8	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 5 9	Br	Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 6 0	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	
II - 6 1	Br	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	
II - 6 2	Br	SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	

H-NMRデータ (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$  ppm) :

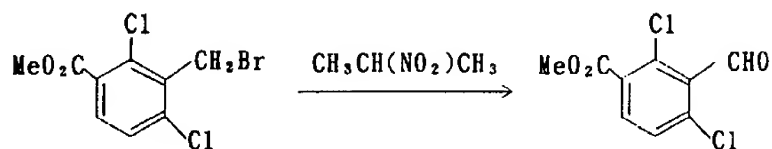
NMR-1	1. 90 (3H, s), 2. 34 (3H, s), 3. 71 (3H, s), 3. 80 (1H, bs), 7. 40 (1H, s), 7. 52 (1H, d), 7. 56 (1H, d)
NMR-2	1. 47 (3H, s), 3. 08 (3H, s), 4. 09 (2H, q), 6. 68 (1H, d), 7. 47 (1H, s), 7. 77 (1H, d), 8. 30 (1H, d), 8. 49 (1H, d), 8. 60 (1H, bs)
NMR-3	1. 45 (3H, t), 2. 00 (3H, s), 4. 07 (2H, q), 7. 41 (1H, s), 7. 57 (1H, s), 8. 30 (1H, s), 9. 00 (1H, bs)
NMR-4	1. 46 (3H, t), 1. 91 (3H, s), 2. 34 (3H, s), 4. 07 (2H, q), 5. 50 (1H, bs), 7. 40 (1H, s), 7. 53 (1H, d), 7. 56 (1H, d)
NMR-5	1. 37 (3H, t), 2. 84 (2H, q), 3. 07 (3H, s), 3. 73 (3H, s), 5. 45 (1H, bs), 6. 53 (1H, s), 7. 36 (1H, s), 7. 74 (1H, d), 8. 28 (1H, d)
NMR-6	1. 38 (3H, t), 1. 48 (3H, t), 2. 84 (2H, q), 3. 08 (3H, s), 4. 09 (2H, q), 6. 25 (1H, bs), 6. 53 (1H, s), 7. 37 (1H, s), 7. 74 (1H, d), 8. 27 (1H, d)
NMR-7	1. 79 (3H, t), 2. 45 (3H, s), 3. 10 (3H, s), 3. 66 (3H, s), 6. 00 (1H, s), 6. 70 (1H, bs), 7. 64 (1H, d), 8. 28 (1H, d)
NMR-8	1. 82 (3H, s), 1. 88 (3H, s), 2. 33 (3H, s), 3. 63 (3H, s), 5. 75 (1H, bs), 7. 37 (1H, d), 7. 55 (1H, d)
NMR-9	1. 35 (3H, t), 1. 82 (3H, t), 2. 82 (2H, q), 3. 63 (3H, s), 5. 20 (1H, bs), 6. 36 (1H, s), 7. 35 (1H, d), 7. 55 (1H, d), 8. 27 (1H, d)
NMR-10	1. 37 (3H, t), 1. 78 (3H, s), 2. 83 (2H, q), 3. 08 (3H, s), 3. 64 (3H, s), 6. 52 (1H, s), 6. 55 (1H, bs), 7. 64 (1H, d), 8. 27 (1H, d)

(参考例)

次に、本発明化合物の重要中間体の製造例を参考例として以下に示す。

参考例 1

メチル 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートの製造

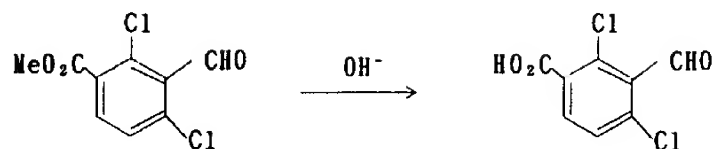


メタノール 100 ml に、28%ナトリウムメチラートのメタノール溶液 26.61 g を加え、氷冷下 25℃以下で、2-ニトロプロパン 12.29 g を滴下した。次いで、メチル 3-ブロモメチル-2, 4-ジクロロベンゾエート 41.16 g を添加後、加熱還流下 30 分攪拌した。反応液を冷却後、減圧濃縮して、その残留分を酢酸エチル 1000 ml に溶解し、氷冷下に 1%水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。有機層を水、次いで飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して得られた結晶をベンゼン、次いで n-ヘキサンで洗浄して、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエートを結晶として 22.00 g 得た。mp. 103-104℃



## 参考例 2

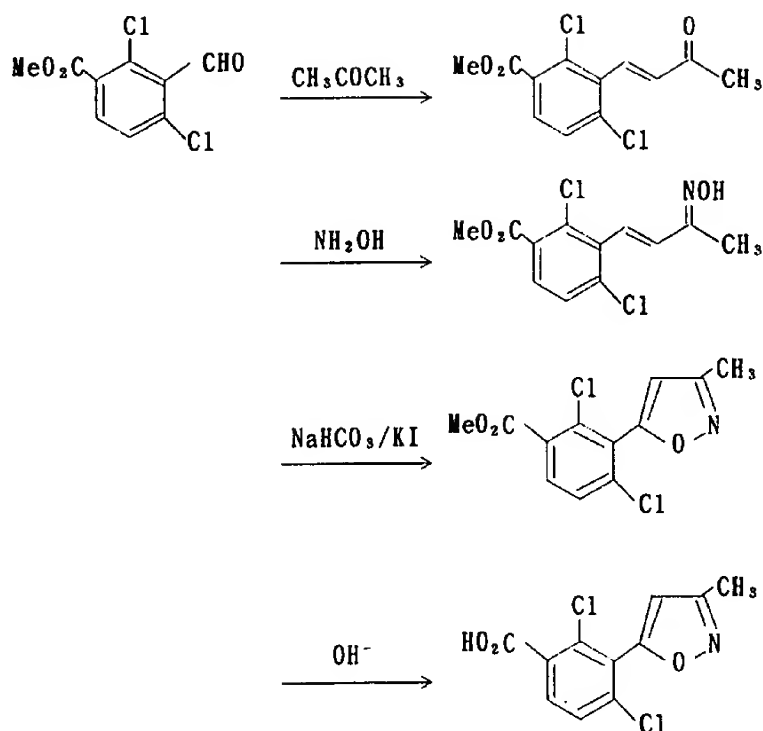
## 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾイックアシッドの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾエート1.04 gをエタノール5 mlに溶解し、1規定水酸化ナトリウム水溶液10 mlを加えて、室温で17時間攪拌した。反応液を氷水40 mlに空け、濃塩酸で酸性とし、析出した結晶を濾過、乾燥の後、目的物2, 4-ジクロロ-3-ホルミルベンゾイックアシッドを結晶として0.75 g得た。mp. 188-190℃

## 参考例 3

2、4-ジクロロ-3-(3-メチル-1、2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造



メチル 2,4-ジクロロベンゾエート 24.7 g (0.1 モル) をアセトン 120 ml と水 12 ml の溶媒に溶かし、氷水で冷却して 20℃ 以下で 1 規定の苛性ソーダ水溶液 35 ml を 30 分で滴下し、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、濃塩酸で酸性にし、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を飽和食塩水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下濃縮した。残留物をベンゼンに溶解し、触媒量の p-トルエンスルホン酸を加え 4 時間水を除去しながら加熱環流した。放冷後、飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥し減圧下濃縮した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、15.4 g のメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-オキソ-1-プロテニル)ベンゾエートを得た。収率 54.8%

得られたメチル 3-(3-オキソ-1-ブテニル)-2,4-ジクロロベンゾエート 15.4 g (0.056 モル) と塩酸ヒドロキシアミン 15 g (0.216 モル) をエタノール 80 ml とピリジン 80 ml の溶媒に溶かし、2 時間加熱還流した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出し、酢酸エチル層を 1 規定の塩酸と飽和食塩水でそれぞれ洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去した。15.9 g のメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-ヒドロキシイミノ-1-ブテニル)ベンゾエートを得た。収率 98.2 %

得られたメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-ヒドロキシイミノ-1-ブテニル)ベンゾエート 15.9 g (0.052 モル) をテトラヒドロフラン 250 ml に溶解した中へ、炭酸水素ナトリウム 16.8 g (0.2 モル) の水 160 ml 溶液を加え、次いでヨウ化カリウム 30.1 g (0.18 モル) とヨウ素 14 g (0.055 モル) を水 120 ml に溶解した水溶液を加えて光を遮断して 4 時間加熱還流した。反応混合物を氷水に注ぎ、亜硫酸水素ナトリウムを加えた後酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下に溶媒を留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、8.8 g のメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエートを得た。収率 54.5 %

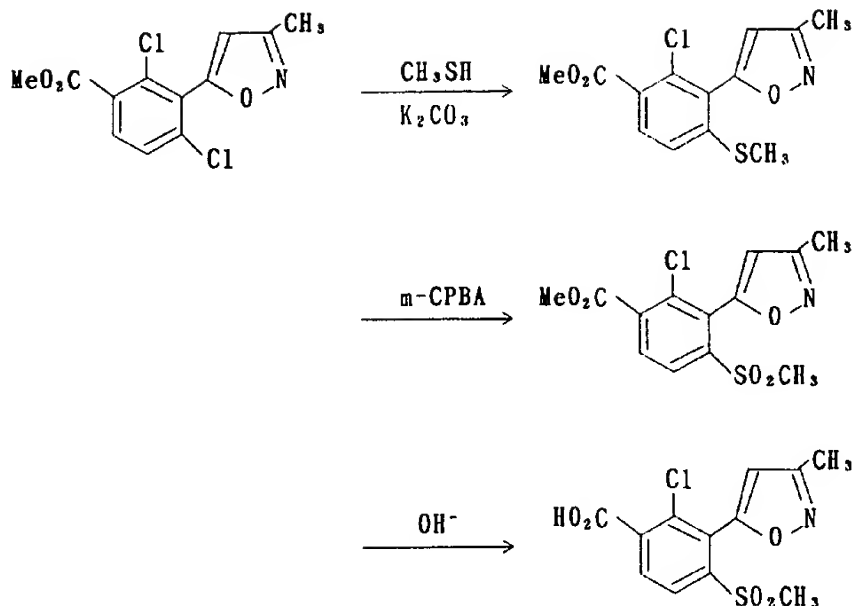
m p. 84-89 °C

得られたメチル 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 2.0 g (0.0069 モル) を 21 ml のエチルアルコールに溶解し 1 規定の苛性ソーダ水溶液 21 ml を加え室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶を濾過して、水洗浄し、乾燥して 1.86 g の 2,4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-オキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドを得た。収率 97.9 %

m p. 154-156 °C

#### 参考例 4

2-クロロ-4-メタンスルホニル-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造



メチル 2、4-ジクロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 8.8 g (0.030 モル) と炭酸カリウム 4.2 g (0.030 モル) を 20 ml のジメチルホルムアミドに溶解し、メタンチオール 1.9 g (0.038 モル)、ジメチルホルムアミド 10 ml の溶液を加え、室温で一夜攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ、酢酸エチルで抽出、飽和食塩水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、7.49 g のメチル 2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルチオベンゾエートを得た。収率 82%

得られたメチル 2-クロロ-3-(3-メチル-1,2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルチオベンゾエート 7.49 g (0.025 モル) を、30 ml のクロロホルムに溶解し  $m$ -クロロ過安息香酸 1.3 g (0.074 モル) を加え室温で 3 時間攪拌した。反応混合物をろ過し、ろ液を 1 規定の苛性ソーダ水溶液、次いで飽和食塩水で洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧下留去した。残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、8.19

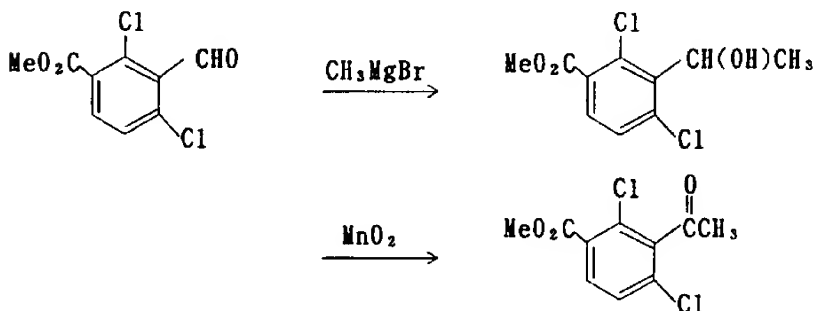
g のメチル 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) - 2 - クロロ - 4 - メタンスルホンルベンゾエートを得た。

収率 99% mp. 138 - 139 °C

得られたメチル 2 - クロロ - 4 - メタンスルホンル - 3 - ( 3 - メチル - 1 , 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) ベンゾエート 8.19 g ( 0.024 モル ) を 75 ml のエチルアルコールに溶解し、1 規定の苛性ソーダ水溶液 75 ml を加えて室温で一晩攪拌した。反応混合物を氷水に注ぎ濃塩酸で酸性にして、析出した結晶を濾過、水洗、乾燥後目的物 7.49 g を白色結晶として得た。収率 96% mp. 225 - 228 °C

#### 参考例 5

メチル 3 - アセチル - 2 , 4 - ジクロロベンゾエートの製造



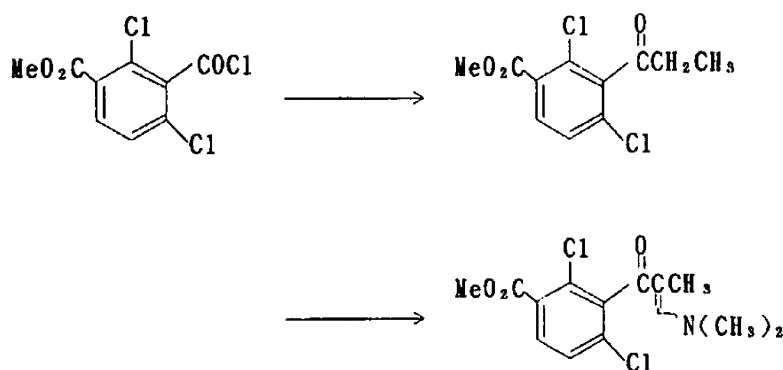
メチル 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ホルミルベンゾエート 2.47 g を乾燥 THF 20 ml に溶解し、-70 °C でメチルマグネシウムブロミド - ジエチルエーテル溶液 ( 3.0 mol / l ) 4 ml をゆっくり滴下した。滴下終了後、冷浴をはずし、自然に昇温させながら 1 時間攪拌した。反応混合物を氷水に空け、希塩酸で酸性とし、ジエチルエーテルで抽出した。有機層を、水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮して、メチル 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ( 1 - ヒドロキシエチル ) ベンゾエートを油状物質として 2.42 g 得た。次にメチル 2 , 4 - ジクロロ - 3 - ( 1 - ヒドロキシエチル ) ベンゾエート 2.

4.2 g をベンゼン 10 ml に溶解し、二酸化マンガンを 4 g を加え、1 時間加熱還流下攪拌した。さらに、二酸化マンガンを 3 g を加え、1 時間加熱還流下攪拌した。反応液を室温まで冷却し、不溶物を濾別した。濾液は、溶媒を減圧留去し、目的物メチル 3-アセチル-2,4-ジクロロベンゾエートを 1.75 g 得た。

$$n_D^{23} 1.5495$$

#### 参考例 6

メチル 2,4-ジクロロ-3-(2-ジメチルアミノメチリデン-1-オキソプロピル)ベンゾエートの製造



メチルマロン酸ジメチルエステル 13.32 g をトルエン 150 ml に溶解し、マグネシウムエチレート 10.43 g を加えて、2 時間加熱還流させた。反応液を冷却後、減圧下に濃縮し、得られた残留物をトルエン 200 ml に溶解させた。この中に、3-メトキシカルボニル-2,6-ジクロロベンゾイルクロリド 24.40 g を加え、室温で時間、さらに 4.5 時間加熱還流した。反応液を氷水にあけ、濃塩酸で全体を酸性とし、有機層を分液した。有機層を飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去して、メチル 2,4-ジクロロ-3-(2,2-ジメトキシカルボニル-1-オキソプロピル)ベンゾエート 34.3 g を得た。

このものを水 40 ml と濃硫酸 8 ml から調製した希硫酸と酢酸 63 ml 中加えて、12.5 時間加熱還流した。反応液を氷水中にあけ、酢酸エチルで抽出し

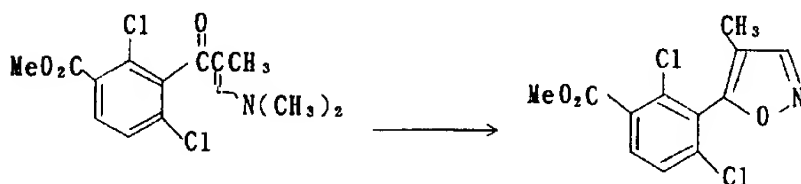
、水、次いで飽和食塩水で洗浄したのち、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去した後、一部副生したカルボン酸をDMF中、炭酸カリウム存在下にヨウ化メチルで常法に従いエステル化を行い、粗製のメチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-オキソプロピル)ベンゾエート19.31gを得た。

このものの14.29gをN,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール60mlに添加し、23.5時間加熱還流した。反応液を室温まで放冷後、減圧濃縮して得られた残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、目的とするメチル 2, 4-ジクロロ-3-(1-オキソ-2, 2-ジメチルアミノメチリデンプロピル)ベンゾエート7.75gを得た。

mp. 127.5-128°C

#### 参考例 7

メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソオキサゾール-5-イル)ベンゾエートの製造



メチル 2, 4-ジクロロ-3-(2-ジメチルアミノメチリデン-1-オキソプロピル)ベンゾエート7.57gをジオキササン30mlと水16mlに溶解し、塩酸ヒドロキシルアミン1.70gを添加し、室温で17時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去後、得られた残留物を酢酸エチルに溶解し、飽和食塩水で洗浄してから、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧留去後、得られた粗オキシム体をトルエン30mlに溶解し、0.5gのp-トルエンスルホン酸を添加後、加熱還流下14.5時間攪拌した。反応液を冷却後、水洗、飽和食塩水洗浄を行い、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮後、得られた残留分はシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メ

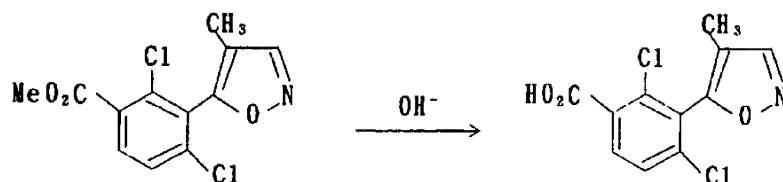
チルイソオキサゾール-5-イル)ベンゾエート 0.83 gを得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 1.97 (3H, s), 3.96 (3H, s), 7.50 (1H, d), 7.89 (1H, d), 8.27 (1H, s)



## 参考例 9

2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドの製造

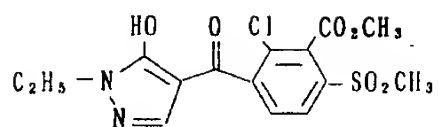


メチル 2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソキサゾール-5-イル)ベンゾエート0.83 gをジオキサン20 mlに溶解し、濃塩酸5 mlを添加後、加熱還流下に15.5時間攪拌した。冷却後ジオキサンを留去して、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧濃縮し、残留物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製して、目的物2, 4-ジクロロ-3-(4-メチルイソキサゾール-5-イル)ベンゾイックアシッドを結晶として0.48 g得た。mp 248-252℃

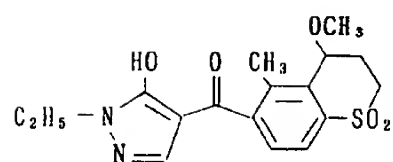
(比較化合物の合成)

## 参考例 10

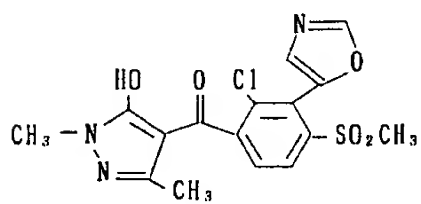
比較例に使用した化合物Aは特開平2-173号公報に記載されており、Bは、WO 93/17083号公報に記載され、CおよびDは、WO 96/26206号公報に記載されている化合物である。また、3-(3-イソプロピル-1, 2-イソキサゾール-5-イル)-4-メチルスルホニル安息香酸の合成例がWO 93/17083号公報に記載されている。該安息香酸を文献に従って合成し、実施例と同様にして化合物Eを得た。mp. 154-157℃



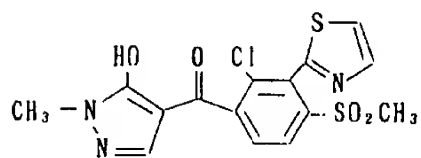
[ A ]



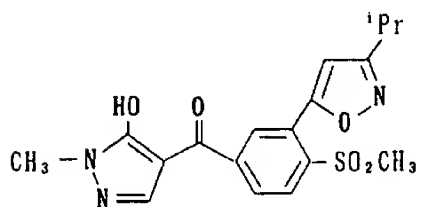
[ B ]



[ C ]



[ D ]



[ E ]

本発明化合物は、畑作条件で、土壌処理、茎葉処理のいずれの方法でも高い除草活性を示し、アキノエノコログサ、オナモミ、イヌビユ、エンバク等の各種の畑雑草等に高い効力を示し、トウモロコシ、小麦、大麦等の麦類、大豆、ワタ等の作物に選択性を示す化合物も含まれている。

また、本発明化合物は、作物、観賞用植物、果樹等の有用植物に対し、生育抑制作用等の植物成長調節作用を示す化合物も含まれている。

また本発明化合物は、特に水田雑草のノビエ、タマガヤツリ、オモダカ、ホタルイ等の雑草に対し、優れた殺草効力を有し、イネに選択性がある化合物も含まれている。

更に本発明化合物は果樹園、芝生、線路端、空き地等の雑草の防除にも適用することができる。

本発明除草剤は、本発明化合物の1種又は2種以上を有効成分として含有する。本発明化合物を実際に施用する際には他成分を加えず純粋な形で使用できるし、また農薬として使用する目的で一般の農薬のとり得る形態、即ち、水和剤、粒剤、粉剤、乳剤、水溶剤、懸濁剤、フロアブル等の形態で使用することもできる。添加剤および担体としては固型剤を目的とする場合は、大豆粉、小麦粉等の植物性粉末、珪藻土、燐灰石、石こう、タルク、ベントナイト、パイロフィライト、クレイ等の鉱物性微粉末、安息香酸ソーダ、尿素、芒硝等の有機及び無機化合物が使用される。液体の剤型を目的とする場合は、ケロシン、キシレンおよびソルベントナフサ等の石油留分、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アルコール、アセトン、トリクロルエチレン、メチルイソブチルケトン、鉱物油、植物油、水等を溶剤として使用する。これらの製剤において均一かつ安定な形態をとるために、必要ならば界面活性剤を添加することもできる。

本発明除草剤における有効成分濃度は、前述した製剤の形により種々の濃度に変化するものであるが、例えば、水和剤に於いては、5～90%、好ましくは10～85%；乳剤に於いては、3～70%、好ましくは5～60%；粒剤に於いては、0.01～50%、好ましくは、0.05%～40%の濃度が用いられる

。このようにして得られた水和剤、乳剤は水で所定の濃度に希釈して懸濁液或いは乳濁液として、粒剤はそのまま雑草の発芽前又は発芽後に散布処理もしくは土壌混和処理される。実際に本発明除草剤を適用するに当たっては1ヘクタール当たり有効成分0.1g以上の適当量が施用される。

又、本発明除草剤は公知の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、植物成長調整剤、肥料等と混合して使用することも出来る。特に、除草剤と混合使用することにより、使用薬量を減少させることが可能である。又、省力化をもたらすのみならず、混合薬剤の相乗作用により一層高い効果も期待できる。その場合、複数の公知除草剤との組合せも可能である。

本発明除草剤と混合使用するにふさわしい薬剤としては、ジフルフェニカン、プロパニル等のアニリド系除草剤、アラクロール、プレチラクロール等のクロロアセロアニリド系除草剤、2,4-D、2,4-DB等のアリアルオキシアルカン酸系除草剤、ジクロホップーメチル、フェノキサプロップーエチル等のアリアルオキシフェノキシアルカン酸系除草剤、ジカンバ、ピリチオバック等のアリアルカルボン酸系除草剤、イマザキン、イマゼタピル等のイミダゾリノン系除草剤、ジウロン、イソプロツロン等のウレア系除草剤、クロルプロファム、フェンメジファム等のカーバメート系除草剤、チオベンカルブ、EPTC等のチオカーバメート系除草剤、トリフルラリン、ベンジメタリン等のジニトロアニリン系除草剤、アシフルオルフェン、ホメサフェン等のジフェニルエーテル系除草剤、ベンスルフロンーメチル、ニコスルフロン等のスルホニルウレア系除草剤、メトリブジン、メタミトロン等のトリアジノン系除草剤、アトラジン、シアナジン等のトリアジン系除草剤、フルメツラム等のトリアゾピリミジン系除草剤、プロモキシニル、ジクロベニル等のニトリル系除草剤、クロリダゾン、ノルフルラゾン等のピリダジノン系除草剤、グリホサート、グルホシネート等のリン酸系除草剤、パラコート、ジフェンゾコート等の4級アンモニウム塩系除草剤、フルミクロラックーペンチル、フルチアセトーメチル等の環状イミド系除草剤、その他として、イソキサベン、エトフメセート、オキサジアゾン、キンクロラック、クロマゾン、スルコトリオン、シンメチリン、ジチオピル、ピラゾレート、ピリデート、

フルボキサム、ベンタゾン、ベンフルセート、更に、セトキシジム、トラルコキシジム等のシクロヘキサジオン系除草剤等が挙げられる。又、これらの組み合わせた物に植物油及び油濃縮物を添加することも出来る。

(実施例－製剤の製造)

次に、本発明除草剤に関する製剤例を若干示すが、有効成分化合物、添加物及び添加割合は、本実施例にのみ限定されることなく、広い範囲で変更可能である。製剤実施例中の部は重量部を示す。

実施例 9 水和剤

本発明化合物	20部
ホワイトカーボン	20部
ケイソウ土	52部
アルキル硫酸ソーダ	8部

以上を均一に混合、微細に粉碎して、有効成分20%の水和剤を得た。

実施例 10 乳剤

本発明化合物	20部
キシレン	55部
ジメチルホルムアミド	15部
ポリオキシエチレンフェニルエーテル	10部

以上を混合、溶解して有効成分20%の乳剤を得た。

実施例 11 粒剤

本発明化合物	5部
タルク	40部
クレー	38部
ベントナイト	10部
アルキル硫酸ソーダ	7部

以上を均一に混合して微細に粉碎後、直径 0.5 ～ 1.0 mm の粒状に造粒して有効成分 5 % の粒剤を得た。

#### (試験例)

次に、本発明除草剤の効果に関する試験例を示す。

なお、除草効果は下記の調査基準に従って調査し、殺草指数で表した。

#### 調査基準

殺 草 率	殺 草 指 数
0 %	0
20 ～ 29 %	2
40 ～ 49 %	4
60 ～ 69 %	6
80 ～ 89 %	8
100 %	10

また、1、3、5、7、9の数値は、各々0と2、2と4、4と6、6と8、8と10の中間の値を示す。

(無処理区の地上部生草重－処理区の地上部生草重)

$$\text{殺草率 (\%)} = \frac{\text{無処理区の地上部生草重} - \text{処理区の地上部生草重}}{\text{無処理区の地上部生草重}} \times 100$$

#### 試験例 1 畑作茎葉散布処理

200 cm<sup>2</sup> のポットに土壌を充填し、イヌビユ、オナモミ、アキノエノコログサ、エンバク、トウモロコシ、コムギの各種子を播種し、各植物が5～25 cmの草丈になるまで温室内で生育させた。各供試化合物について実施例10に準じて乳剤を調製し、その水希釈液を所定の有効成分量になるように、1000リットル/ha散布量相当量で小型噴霧器にて茎葉部に散布した。3週間後に作物被害及び除草効果を前記調査基準に従って調査し、その結果を第3表に示した。

第 3 表

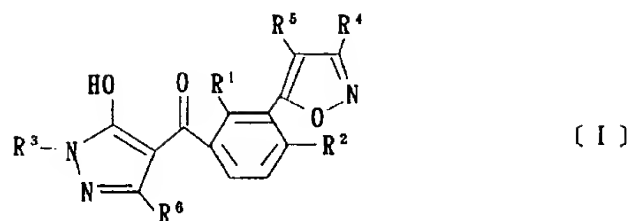
化合物 No. 63g/ha	イヌビユ	オナモミ	アキノエノ コログサ	エンバク	トウモロ コシ	小麦
I-10	10	10	10	10	0	0
I-18	10	10	10	10	0	0
A	10	10	10	4	0	3
B	8	10	9	6	2	6
C	2	10	6	8	0	6
D	7	10	10	9	4	4
E	4	8	10	0	0	0

産業上の利用の可能性：

以上説明したように、本発明化合物は、優れた除草活性、及び作物選択性、特に小麦、トウモロコシに優れた作物選択性を有する。従って、本発明化合物を含有する組成物は、小麦、とうもろこし用の選択性除草剤として有用である。

## 請求の範囲

## 1. 式〔I〕



(式中、 $R^1$  はハロゲン原子を表し、 $R^2$  はハロゲン原子または $C_{1-6}$  アルキルスルホニル基を表し、 $R^3$  は水素原子または $C_{1-6}$  アルキル基を表し、 $R^4$ ,  $R^5$  および $R^6$  は、それぞれ独立して水素原子または $C_{1-6}$  アルキル基を表す。)  
で表される化合物。

2.  $R^1$  は塩素原子であり、 $R^2$  は塩素原子またはメチルスルホニル基であり、 $R^3$  はメチル基またはエチル基であり、 $R^4$  は水素原子または $C_{1-6}$  アルキル基であり、 $R^5$  と $R^6$  は水素原子である請求項1に記載の化合物。

3. 4 - { 2 - クロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) - 4 - メチルスルホニル } ベンゾイル - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール

4. 4 - { 2 - クロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) - 4 - メチルスルホニル } ベンゾイル - 1 - メチル - 5 - ヒドロキシピラゾール

5. 4 - { 2, 4 - ジクロロ - 3 - ( 3 - メチル - 1, 2 - イソオキサゾール - 5 - イル ) } ベンゾイル - 1 - エチル - 5 - ヒドロキシピラゾール



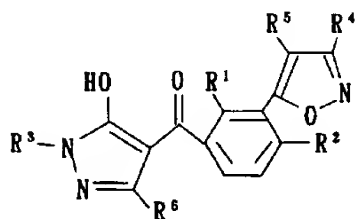
6. 4-〔2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 2-イソオキサゾール-5-イル)〕ベンゾイル-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール

7. 4-〔2-クロロ-3-(3-エチル-1, 2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルスルホニル〕ベンゾイル-1-エチル-5-ヒドロキシピラゾール

8. 4-〔2-クロロ-3-(3-エチル-1, 2-イソオキサゾール-5-イル)-4-メチルスルホニル〕ベンゾイル-1-メチル-5-ヒドロキシピラゾール

9. 4-〔2, 4-ジクロロ-3-(3-メチル-1, 2-イソオキサゾール-5-イル)〕ベンゾイル-1, 3-ジメチル-5-ヒドロキシピラゾール

10. 式〔I〕



〔I〕

(式中、R<sup>1</sup> はハロゲン原子を表し、R<sup>2</sup> はハロゲン原子またはC<sub>1-4</sub> アルキルスルホニル基を表し、R<sup>3</sup> は水素原子またはC<sub>1-6</sub> アルキル基を表し、R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> およびR<sup>6</sup> は、それぞれ独立して水素原子またはC<sub>1-6</sub> アルキル基を表す。) で表される化合物もしくはその塩の少なくとも一種を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00342

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07D413/10, A01N43/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07D413/00-413/14, A01N43/48-43/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P Y	WO, 96/26206, A1 (BASF AG.), August 29, 1996 (29. 08. 96), Pages 22 to 26 (Table 1); compound Nos. 1.225; 1.226; page 1, lines 31 to 35; page 18, line 19 & AU, 9646655, A	1 - 10
A	WO, 93/18031, A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), September 16, 1993 (16. 09. 93) & US, 5468722, A & EP, 629623, A1 & AU, 9336481, A & JP, 5-515530, A	1 - 10
A	JP, 2-173, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), January 5, 1990 (05. 01. 90) & US, 4885022, A & EP, 282944, A1 & AU, 8813099, A	1 - 10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

May 1, 1997 (01. 05. 97)

Date of mailing of the international search report

May 13, 1997 (13. 05. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C07D413/10, A01N43/56			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>8</sup> C07D413/00-413/14, A01N43/48-43/62			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X, P Y	WO, 96/26206, A1 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT), 29, 8月, 1996 (29. 08. 96), 第22-26頁 (表1), 化合物番号 1.225, 1.226, 第1頁, 第31-35行, 第18頁, 第19行 & AU, 9646655, A	1-10	
A	WO, 93/18031, A1 (出光興産株式会社), 16, 9月, 1993 (16. 09. 93) & US, 5468722, A & EP, 629623, A1 & AU, 9336481, A & JP, 5-515530, A	1-10	
A	JP, 2-173, A (日産化学工業株式会社), 5, 1月, 1990 (05. 01. 90) & US, 4885022, A & EP, 282944, A1 & AU, 8813099, A	1-10	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 01. 05. 97		国際調査報告の発送日 13.05.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高原 慎太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3453	